

マンガン酸化物の堆積が認められる北海道内湧水の水質の比較

Comparison of Water Quality among Springwaters Retaining Sediment of Manganese Oxide in Hokkaido

高野 敬志 伊藤八十男 泉 敏彦
鈴木 智宏 黒沢 邦彦^{*1} 遠藤 祐司^{*1}
荻野 激^{*1} 野呂田 晋^{*1} 笹木 圭子^{*2}

Keishi TAKANO, Yasoo ITOH, Toshihiko IZUMI,
Tomohiro SUZUKI, Kunihiko KUROSAWA, Yuji ENDO,
Tagiru OGINO, Susumu NOROTA and Keiko SASAKI

北海道十勝地方の足寄町に所在する湯の滝には天然で大規模なマンガン酸化物の堆積が認められる。ここでは、地表におけるマンガン酸化物の形成がマンガン酸化菌と微小藻類との複合的な働きにより行われていることが推定されており¹⁾、このようなマンガン酸化物の生成過程は世界的にも珍しいことから、国の天然記念物に指定されている。さらに、湯の滝ほど大規模ではないが、北海道内にはほかにもマンガン酸化物の堆積が認められる水域が存在している。その一つは渡島地方の森町に所在する駒の湯で、湧水の流水路の壁にマンガン酸化物の堆積が認められている。また、後志地方の古平町に所在する稲倉石鉱山において、噴出している廃水を受ける槽の底部にマンガン酸化物の堆積が認められている。駒の湯及び稲倉石鉱山廃水は、その水質から判断すると、化学的にマンガンが酸化されているとは考えにくく²⁾、マンガン酸化物の堆積には微生物の関与があると推定される。一般に水生微生物の生育には水質が影響することから、これら3地点のマンガン酸化物形成に対して、水質の影響を無視することはできない。今回は、これら3地点の水質の比較をすることにより、微生物によるマンガン酸化物の形成の特徴を推定した。

方 法

採水地である湯の滝、駒の湯及び稲倉石鉱山の所在位置を Fig. 1 に示した。採水は1999年8月から同年11月にかけて行った。水温、酸化還元電位 (ORP)、pH は現場で直接測定し、その他の項目は水試料を実験室に持ち帰り分析を行った。分析項目及び分析方法を Table 1 に示した。また、溶存物質の測定には Whatman GF/C フィルターでろ過した試料を用いた。採水地付近に繁茂していた附着性

藻類は、その一部を採取して実験室に持ち帰り、光学顕微鏡で観察することにより種の鑑定を行った。

結果及び考察

湯の滝、駒の湯及び稲倉石鉱山廃水の水質分析結果を Table 2 に示した。湯の滝の水温は26.7℃で最も高く、一方、最も低い温度であったのは稲倉石鉱山廃水の10.0℃であった。pHは湯の滝が8.0で最も高い値を示したが、溶存マンガンを工業的に酸化する pH10前後の値³⁾ よりはるかに低かった。酸化還元電位 (ORP) 及び溶存酸素 (DO) 濃度は稲倉石鉱山廃水が330 mV で最も高く (DOは未測定)、最も酸化的な水質であったことに対し、駒の湯の値がそれぞれ90 mV, 2.90 mg/L で最も低く、比較的還元的な水質

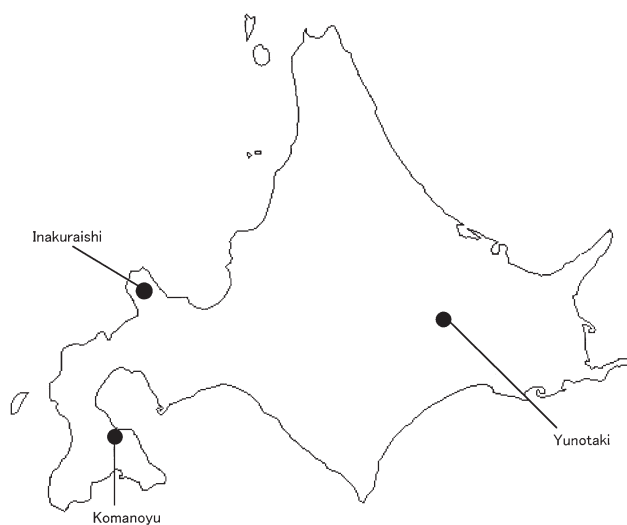


Fig. 1 Map of Watercourse Retaining Manganese Oxide

^{*1}北海道立地質研究所

^{*2}小樽商科大学

であった。電気伝導率は駒の湯が最も高い0.225 s/m であり、溶存物質が多いことが示唆され、逆に最も低い値を示したのは稲倉石鉱山廃水の0.050 s/m であった。

Table 2 に示すように、溶存有機窒素、総窒素及び総リン濃度は湯の滝がそれぞれ0.80、2.29及び0.140 mg/L と最も高く、最も富栄養な水質であることが示唆された。逆にこれらの濃度が最も低く、貧栄養と示唆されたのは稲倉石鉱山廃水であったが、全細菌数は稲倉石鉱山廃水が 1.06×10^5 /mL と最も多かった。

陰イオン類及び金属類のうち、塩素イオン及びナトリウム濃度は駒の湯がそれぞれ163及び108 mg/L と最も高い値を示し、稲倉石鉱山廃水がそれぞれ10.4及び17.6 mg/L と最も低かった。湯の滝は硝酸イオン濃度が8.79 mg/L と高く、栄養塩が高い特徴が認められた。硫酸、フッ素及び臭素イオン濃度は概して駒の湯が高い値を示し、稲倉石鉱山廃水が最も低かった。カルシウム濃度は駒の湯と稲倉石鉱山廃水が同じ116 mg/L で湯の滝よりも高かったが、マグネシウム濃度は湯の滝が51.1 mg/L と最も高かった。総マンガン及び溶存性マンガン濃度は、駒の湯がそれぞれ3.56及び3.46 mg/L と最も高く、続いて湯の滝の2.16及び1.56 mg/L、稲倉石の1.42及び1.38 mg/L の順であった。また、駒の湯の鉄、マグネシウム及びアルミニウム濃度、稲倉石鉱山廃水の亜鉛濃度が比較的高い特徴が認められた。重金属である鉛、カドミウム及びクロム濃度は3地点とも検出

限界以下であった。

細菌によるマンガン酸化には pH 依存性があり、マンガン酸化菌である *Leptothrix dischophora* では弱アルカリ性である7.3または7.5に至適 pH があり、さらに塩化ナトリウム、水銀またはヒ素などの共存物質によりマンガン酸化が阻害されることが併せて報告されている^{4, 5)}。3つの水域の pH は弱酸性、中性、弱アルカリ性と異なっており、それぞれ異なる性質の微生物の作用があることが推定された。3つの水域のうちでは、特に駒の湯の水質が、還元的であること、やや貧栄養であること、マンガンの鉄、アルミニウムなどの金属濃度、さらにナトリウム及び塩素イオンの塩分濃度が高いことから、微生物によるマンガン酸化が最も難しいと考えられる。

各水域の水質の概要は次のとおりである。湯の滝は高温、弱アルカリ性、栄養塩が豊富である。駒の湯は弱酸性、還元的、貧栄養、高塩分である。稲倉石鉱山廃水は低温、中性、酸化的、貧栄養である。各水域においてのマンガンを酸化する微生物は、これらの環境に適応して生育していることが推測される。

各水域に繁茂していた藻類はすべて糸状で付着性の緑藻であった (Table 3)。湯の滝では、マンガン酸化菌とラン藻が共生しているとされているが¹⁾、今回の調査ではラン藻が認められず、緑藻の *Stigeoclonium* sp. が繁茂していた。各水域の溶存有機炭素濃度は1 mgC/L 以下と低く

Table 1 Analytical Methods

Water temperature	By attached pH meter (Yokogawa PH81)
Dissolved oxygen	Winkler's method
Oxidation-reduction potential	By ORP meter with platinum electrode (Toa RM-12P)
Electronic conductivity	By conduct meter with platinized platinum electrode (Toa CM-15A)
pH	By pH meter with glass electrode (Yokogawa PH81)
Density of bacteria	Staining with 4',6'-diamidine-2-phenylindole-dihydrochloride → epifluorescence microscopic method (Nikon Eclipse E800)
Dissolved organic carbon	By TOC analyzer (Shimadzu TOC 500-A)
Total nitrogen	Digestion with potassium peroxodisulfate → ultraviolet absorptiometry (Hitachi U-1100)
Total phosphorus	Digestion with potassium peroxodisulfate → molybdophosphate absorptiometry (Hitachi U-1100)
Anion	
Cl, SO ₄ , F, Br, NO ₃	Ion chromatography (Dionex 320J)
Total metal	
Na, K	Flame emission photometry (Varian SpectrAA-880)
Ca, Mg, Fe, Mn, Cu,	Inductively coupled plasma emission spectrometry with
Pb, Zn, Cd, Al, Cr	yttrium as internal standard (Perkin-Elmer Optima3300DV)
As	Hydride generation →
	atomic absorption spectrometry (Varian SpectrAA-880)
Dissolved metal	
Fe, Mn	Inductively coupled plasma emission spectrometry with
	yttrium as internal standard (Perkin-Elmer Optima 3300DV)

Table 2 Water Qualities in Three Sites Retaining Manganese Oxide

	Yonotaki	Komanoyu	Inakuraishi
Sampling date	7 Oct, 1999	26 Aug, 1999	26 Nov, 1999
WT (°C)	26.7	19.6	10.0
DO (mg/L)	4.70	2.90	—
ORP (mV)	234	90	330
EC (S/m)	0.166	0.225	0.050
pH	8.0	6.5	7.0
Bacteria (/mL)	6.70×10^4	2.62×10^4	1.06×10^5
DOC (mgC/L)	0.80	0.44	0.36
TN (mgN/L)	2.29	0.67	0.11
TP (mgP/L)	0.140	0.062	0.003
Anion (mg/L)			
Cl	80.5	163	10.4
SO ₄	488	553	321
F	0.32	0.29	0.10
Br	0.13	0.21	<0.10
NO ₃	8.79	0.79	0.29
Total metal (mg/L)			
Na	82.4	108	17.6
K	28.7	15.2	3.7
Ca	85.0	116	116
Mg	51.1	37.5	28.8
Fe	0.006	0.188	0.015
Mn	2.16	3.52	1.42
Cu	0.008	0.006	0.004
Pb	<0.001	<0.001	<0.001
Zn	0.001	0.002	0.026
As	0.007	0.010	0.010
Cd	<0.001	<0.001	<0.001
Al	0.024	0.139	0.010
Cr	<0.001	<0.001	<0.001
Dissolved metal (mg/L)			
Fe	<0.001	0.103	0.015
Mn	1.52	3.46	1.38

WT: water temperature, DO: dissolved oxygen, ORP: oxidation-reduction potential, EC: electronic conductivity, DOC: dissolved organic carbon, TN: total nitrogen, TP: total phosphorus

Table 3 Algae Propagated in Three Sites Retaining Manganese Oxide

	Species	Group
Yunotaki	<i>Stigeoclonium</i> sp.	Chlorophyceae
Komanoyu	<i>Spirogyra</i> sp.	Chlorophyceae
Inakuraishi	<i>Cladophora</i> sp.	Chlorophyceae

(Table 2), マンガン酸化菌の発育に対して水中の溶存有機炭素は大きく寄与していないと考えられる。その中で緑藻は細菌類に対して、有機炭素の供給元として重要な役割を担っていると考えられる。

現在、用水や廃水の浄化に微生物や水生植物を用いる技術開発が進められている。しかしながら、用廃水の水質によってこれらの生物の活性が異なったり、水質も時間により変化することが考えられ、同一の生物の利用では必ずしも一定の浄化能力が得られないことが予想される。今回の調査地点のように異なった水域に生息すると思われる微生物の複合的な利用は、用水及び廃水からのマンガン除去に対して有効であると考えられ、これら水域からのマンガン酸化に関連する生物の分離が課題である。

なお、この報告は、北海道重点研究「釧山廃水及び生活用水源からのマンガン除去技術の開発研究」における調査結果の一部をまとめたものである。

文 献

- 1) 三田直樹, 針谷 宥, 臼井 朗, 丸山明彦, 東原孝規, 中嶋 健, 金井 豊, 三浦裕行, 伊藤 孝: 地質学雑誌, **100**, xxv (1994)
- 2) 北海道立地質研究所, 北海道立衛生研究所, 小樽商科大学: 平成11年度共同研究報告書「釧山廃水及び生活用水源からのマンガン除去技術の開発研究」, 北海道立地質研究所, 札幌, 平成12年3月, p.5
- 3) 用水廃水ハンドブック編集委員会: 用水廃水ハンドブック, 産業用水調査会, 東京, 1972, p.98
- 4) Boogerd FC, De Vrind JPM: J. Bacteriol., **169**, 489 (1987)
- 5) Adams LF, Ghiorse WC: J. Bacteriol., **169**, 1279 (1987)